

N. 537425⁵⁵

U 63

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI

EMITTENTE

B R E V - Brema

55

DATA

17/1/56

RIFERIMENTI

DESTINATARIO

Spett/le SEID - SEDE

e p.c. Prof. Natta

Vs.

No.

mlm/



SEPS

DOTEC

OGGETTO

Concessione di brevetto U.63 - Italia

Vi comunichiamo che la suddetta richiesta ha fatto luogo a brevetto, di cui Vi diamo in appresso gli estremi definitivi :

N° d'ordine: U.63 (pool MONTECATINI - ZIEGLER)

Paese: Italia

N° ufficiale: 537.425

Titolare: Soc. Montecatini

Inventore: Prof. Natta, Prof. Pino e Dr. Mazzanti.

Titolo: Produzione di alti polimeri lineari a struttura regolare da alfa-olefine.

Data di deposito: 27/7/54

N° di deposito: 25.109

Data di rilascio: 28/12/55

Priorità: //

Durata: 15 anni dalla data di deposito(27/7/54)

Pagamento tasse: Entro il 27/7 di ogni anno.

Termine messa in opera: 28/12/58

Distinti saluti.

BREVETTI & DOC. TECNICA

Squati *W*

NB. Possibilità di visione pubblica a partire dal:28/6/56

A
Z
I
N
I
Z
I
O
N
E
C
O
M
M
U
N
I
C
A
Z
I
O
N
I

Descrizione del trovato avente per titolo :

"Produzione di alti polimeri lineari a struttura regolare da alfaolefine"

a nome MONTECATINI, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

E' stata precedentemente rivendicata la produzione di polimeri solidi del propilene aventi caratteristiche particolari ed una notevole regolarità di struttura e cristallinità, ossia proprietà completamente diverse da quelle dei polimeri del propilene precedentemente noti.

Si è ora trovato che non solo è possibile aumentare notevolmente la velocità di polimerizzazione del propilene, ma anche polimerizzare, oltre al propilene, altre α -olefine contenenti almeno un gruppo vinilico, e che anche in questi casi è possibile ottenere dei polimeri che presentano una eccezionale regolarità di struttura.

Tali notevoli regolarità di struttura causano in molti casi la formazione di polimeri solidi aventi elevata cristallinità.

Tale fatto è sorprendente perchè tutti i polimeri conosciuti di alfa-olefine (propilene, butilene, stirolo⁽¹⁾, ecc.), contenenti, dopo polimerizzazione, regolari sequenze di atomi di carbonio asimmetrici non sono normalmente solidi, anche se a peso molecolare elevato, e quando sono solidi (polistirolo)

non sono mai, a quanto è noto, cristallini.

In molte pubblicazioni scientifiche è anche precisato che tali polimeri non possono essere cristallini a causa dei diversi possibili orientamenti sterici degli atomi di carbonio che coesistono nella catena principale. Nessuno sinora era riuscito ad ottenere polimeri di alfa-olefine nei quali il succedersi delle configurazioni steriche degli atomi di carbonio di una stessa catena, presenta una regolarità tale da fornire prodotti cristallizzabili.

Soltanto, infatti, nel caso in cui un atomo di idrogeno del gruppo vinilico è sostituito da atomi o gruppi di piccole dimensioni (fluoro, ossidrile), era stato possibile ottenere polimeri cristallini perchè, pur contenendo essi nella catena principale atomi di carbonio con configurazione sterica diversa, disposti irregolarmente, ciò nondimeno, a causa delle piccole dimensioni dei gruppi sostituenti, non risultava disturbata sufficientemente la tendenza alla cristallizzazione delle catene paraffiniche principali.

Per il caso del propilene, la presenza di atomi di carbonio asimmetrici legati ad un gruppo metilico faceva già apparire sorprendente la possibilità di ottenere polimeri cristallini. Ancora più sorprendente appare ora il fatto che con il presente ritrovato risulta possibile ottenere polimeri cristallini con monomeri vinilici, in cui il radicale legato al gruppo vinilico abbia dimensioni ancora maggiori del gruppo meti-

lice.

Secondo il presente ritrovato è possibile ottenere polimeri cristallini da alfa-olefine, qualora la polimerizzazione avvenga con un meccanismo di catalisi tale da indurre le molecole del monomero a disporsi con un particolare orientamento rispetto all'agente polimerizzante e alla parte reattiva della catena in accrescimento.

Non è possibile invece ottenere polimeri cristallini di alfa-olefine qualora la polimerizzazione avvenga con meccanismo a radicali liberi, anche se questi sono asimmetrici, perchè la molecola del monomero che si unisce alla estremità della catena in accrescimento è libera di disporsi con orientamenti spazialmente diversi rispetto alla catena stessa.

Infatti i tentativi fatti precedentemente mediante impiego di radicali liberi asimmetrici non avevano portato a risultati positivi.

Anche nel caso di catalizzatori di tipo ionico (quali il cloruro di alluminio, il fluoruro di boro, ecc.) pur avvenendo l'accrescimento con un meccanismo diverso da quello a radicali liberi, non si sono finora ottenuti polimeri cristallini di alfa-olefine. Solo nel caso dei vinileteri, dove il catalizzatore può esercitare uno specifico effetto orientante sul gruppo etereo, sono stati ottenuti, operando con particolari precauzioni, dei polimeri che presentano una debole, ma in alcuni casi ben rilevabile, cristallinità.

E' stato ora trovato che è possibile ottenere polimeri cristallini delle alfa-olefine qualora queste vengano fatte polimerizzare con un agente di polimerizzazione che agisce in modo che l'olefina deve inserirsi nel legame tra un metallo polivalente ed un carbonio della catena in accrescimento, orientandosi non solo per ragioni di polarizzazione del doppio legame (come nel caso generale della polimerizzazione del tipo ionico), ma anche per ragioni steriche dovute alla particolare configurazione del complesso formato dall'agente di polimerizzazione con la catena in accrescimento.

Si può pensare infatti che il gruppo $\text{CH}_2=$ dell'alfa-olefina venga chemiadsorbito selettivamente sul catalizzatore solido o sulla parte inorganica del complesso catalizzatore-polimero orientando la reazione tra l'atomo di carbonio del gruppo

$$\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$$

dell'olefina ed il gruppo terminale $-\text{CH}_2$ di una catena alchilica in accrescimento legata al metallo polivalente dell'agente di polimerizzazione. Si è trovato che tale particolare orientamento delle molecole del monomero nella polimerizzazione, si ha ad esempio quando si usa come agente di polimerizzazione i prodotti di reazione tra un composto alluminico alchilico e composti reattivi del titanio, quale il tetracloruro di titanio, procedimento di polimerizzazione descritto nel brevetto principale.

Catalizzatori analoghi, per quanto in genere meno attivi si ottengono sostituendo il titanio con altri metalli polivalen-

ti appartenenti al primo sottogruppo dei gruppi dal IV al VI del sistema periodico, ed agli alluminio-alchili, composti alchilici di altri metalli aventi proprietà simili come gli zinco-alchili ed i magnesio-alchili.

Si è anche trovato che ottimi agenti di polimerizzazione possono essere preparati usando un alluminio-trialchile, oppure dei derivati alluminio-alchilici in cui le valenze dell'alluminio sono saturate solo in parte da radicali alchilici come ad esempio un monocloruro di alluminio-dialchile o un alocolato di alluminio-dialchile ecc.

Si hanno tempi di polimerizzazione molto brevi se l'agente di polimerizzazione viene preparato secondo particolari accorgimenti che formano uno degli oggetti del presente ritrovato.

Rapporti tra titanio ed alluminio più elevati di quelli precedentemente proposti da Ziegler per la polimerizzazione dell'etilene, portano ad un aumento dell'attività dei catalizzatori, che consente la polimerizzazione del propilene, ma che

non è ancora sufficiente per polimerizzare con una rapidità interessante certe altre alfa-olefine, quali lo stirolo, il butene-1, ecc.

È stato ora trovato che la velocità di polimerizzazione può essere aumentata in modo notevolissimo per il propilene se

l'agente di polimerizzazione viene preparato in presenza delle olefine da polimerizzare ed in particolare, nel caso di agenti di polimerizzazione contenenti titanio, a temperatura su-

periore a quella ambiente.

Questo ritrovato assume una notevole importanza perchè consente di polimerizzare con notevoli velocità anche alfa-olefine che non polimerizzano affatto o polimerizzano con velocità straordinariamente piccola con i catalizzatori indicati precedentemente.

L'agente di polimerizzazione preparato con questo metodo contiene legati ai metalli polivalenti cloro od altri alogeni od altri gruppi monovalenti che erano inizialmente legati al titanio od all'alluminio, e gruppi alchilici di composizione diversa, costituenti un complesso certamente asimmetrico.

Quando ad esempio l'agente di polimerizzazione viene preparato, senza previa aggiunta di olefine, per reazione tra tetracloruro di titanio ed un alluminio trialchile, si osserva la formazione di un precipitato nero che contiene titanio, alluminio, alogeni e gruppi alchilici in proporzioni che dipendono dalle condizioni di preparazione. Il precipitato contiene gruppi alchilici aventi un numero di atomi di carbonio superiore a quello degli alchili contenuti nell'alluminio alchile di partenza.

Così se si fa reagire una mole di alluminio trietile con 0,75 moli di tetracloruro di titanio in soluzione di idrocarburi saturi non volatili, si sviluppa un gas composto per la massima parte da etano e contenente una piccola percentuale di etilene, butilene e idrogeno e precipita un prodotto nero.

Quest'ultimo è autoinfiammabile all'aria, e per decomposizione con acqua o con alcoli, sviluppa un gas costituito per la massima parte da idrocarburi saturi a catena non ramificata aventi un numero medio di atomi di carbonio di 3 e contenenti una certa percentuale di idrogeno (principalmente etano e n-butano). Qualora invece l'agente di polimerizzazione venga preparato in presenza di alfa-olefine libere, e preferibilmente a caldo, si ottiene pure un prodotto nero, ma esso contiene, già appena formato, dei gruppi alchilici più lunghi ramificati, presenta una percentuale in peso minore di titanio e risulta in pratica un agente catalitico molto più attivo di quello preparato in assenza di olefine libere.

Ciò conferma l'interpretazione data al meccanismo di polimerizzazione.

Può risultare conveniente preparare l'agente di polimerizzazione in presenza di una elevata concentrazione di olefine in fase liquida. Nel caso di olefine liquide alla temperatura di polimerizzazione, si può sciogliere il composto alluminio alchilico nell'olefina liquida e successivamente aggiungere, preferibilmente a temperatura superiore alla ordinaria, il composto del titanio.

In alcuni casi la reazione risulta violentissima e si ha un notevole innalzamento di temperatura. Conviene in particolare in tali casi aggiungere il composto di titanio poco per volta oppure in modo continuo, e sempre in quantità piccole

nell'unità di tempo, in modo da poter dominare la temperatura di polimerizzazione.

Il procedimento oggetto del presente ritrovato presenta la sorprendente caratteristica di risultare sostanzialmente selettivo per le alfa-olefine. Risulta infatti che, anche se si impiega una miscela di alfa-olefine e di olefine non aventi un gruppo vinilico, le macro-molecole prodotte nella polimerizzazione contengono, almeno per lunghi tratti di catene, regolari successioni di gruppi provenienti solo dalle alfa-olefine, con eguale configurazione sterica degli atomi di carbonio asimmetrici.

Ad esempio, se si polimerizza una miscela di 1-butene e 2-butene, la parte cristallina del polimero ottenuto non differisce da quella che si ottiene polimerizzando con questo stesso processo il butene-1 puro, mentre la miscela di monomeri residua risulta arricchita in butene-2.

Qualora si impieghi, come composto alluminio-alcilico, l'alluminio trietile, una parte dell'etilene, che può essere fornita da esso per sostituzione dell'etilene con un'altra olefina, si ritrova nei prodotti di polimerizzazione. La maggior parte di essa è contenuta nei prodotti di polimerizzazione meno cristallini, come è risultato dall'esame del rapporto tra gruppi metilici e metilenici, a mezzo della spettrografia infrarossa, nelle diverse frazioni ottenute per estrazioni con solventi del prodotto di polimerizzazione.

E' risultato che, impiegando per la produzione dell'agente di polimerizzazione, al posto dell'alluminio trietile, un composto alluminio alchilico, in cui i gruppi alchilici hanno un numero di atomi di carbonio maggiore di due, si ottengono dei polimeri che presentano maggiore percentuale di frazioni a più alta viscosità intrinseca. Nel caso che si impieghi un alluminio alchile, i cui gruppi alchilici posseggono lo stesso numero di atomi di carbonio dell'olefina da polimerizzare, si ottengono dei polimeri aventi la massima regolarità di struttura. Come viene descritto negli esempi, un polimero del propilene ottenuto impiegando come agente di polimerizzazione il prodotto di reazione di alluminio tripropile e tetracloruro di titanio, presentava una viscosità intrinseca di 2,52 cc/g. Tale prodotto non frazionato poteva essere filato fornendo delle fibre con buone proprietà meccaniche, mentre un prodotto preparato nelle stesse condizioni ma in presenza di alluminio trietile, presentava una viscosità intrinseca minore (1,34 cc/g.). Quest'ultimo non fornisce buone fibre se non dopo separazione delle frazioni più basse.

La polimerizzazione può essere effettuata a temperature diverse e, a differenza dei procedimenti che impiegano come iniziatori dei radicali liberi, può fornire dei prodotti a peso molecolare alto, anche se si opera a temperatura relativamente elevata e con alte velocità di polimerizzazione. Da questo punto di vista il procedimento oggetto del presente ri-

trovato, si differenzia sostanzialmente dai noti procedimen-
ti di polimerizzazione di olefine asimmetriche.

Anche polimeri di alfa-olefine del tipo $\text{CH}_2=\text{CHR}$ superiori al
propilene, ottenuti secondo il presente ritrovato, possono
fornire prodotti cristallini. Con l'aumentare della lunghez-
za del radicale R, si osserva che diminuisce la temperatura
di passaggio dallo stato cristallino allo stato amorfo, seb-
bene il polipropilene faccia eccezione rispetto al polietile-
ne poichè rimane cristallino a temperature più alte. Il poli-
butilene-1 presenta una temperatura di scomparsa della strut-
tura cristallina inferiore a quella corrispondente del poli-
propilene.

Nel confronto con il polietilene, sia il polipropilene che
il poli-1-butene presentano allo stato stirato una notevol-
mente maggiore elasticità reversibile. Con l'aumentare del
numero di atomi di carbonio del radicale alifatico R, il po-
limero, pur possedendo una regolarità notevole di costituzio-
ne, tende sempre più a diventare un elastomero, le cui mole-
cole, se esso viene stirato, tendono a disporsi parallelamen-
te e ad assumere una struttura cristallina orientata. Ad es.
il poliesene presenta proprietà analoghe a quelle di un ela-
stomero non vulcanizzato e caratteristiche di alta elasticità.
Deformato per trazione presenta allungamenti fortissimi
ed acquista una maggiore resistenza dopo che ha subito un ra-
pido allungamento per trazione.

Se si copolimerizza una alfa-olefina con piccole quantità di un'altra olefina, l'alto polimero ottenuto presenta ancora una certa cristallinità del tipo di quella del polimero dell'alfa-olefina.

Il gruppo R della olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$ può essere anche ciclico, come ad esempio il cicloesile, cicloesenile, fenile, ecc.

Particolare interesse presenta il polimero che si ottiene con il presente ritrovato dallo stirolo, perchè esso contiene delle macromolecole a struttura regolare e con uguale configurazione sterica, almeno per lunghi tratti di una catena, degli atomi di carbonio asimmetrici. I polimeri solidi dello stirolo risultano cristallini e presentano un'altissima temperatura di fusione, notevolmente superiore a quella dei polimeri sin'ora noti dallo stirolo puro ed un maggiore peso specifico.

La notevole tendenza alla cristallizzazione, soprattutto nei campioni orientati con trattamenti meccanici, dei polimeri delle alfa-olefine, ottenuti col presente ritrovato, presenta un particolare interesse per la produzione di fibre. Ad es., nel caso dei poli-propileni, qualora la polimerizzazione venga condotta in modo da ottenere un peso molecolare medio elevato, (viscosità intrinseca delle soluzioni superiori a 2,5 cc/g.) il prodotto ottenuto può venire bene orientato per trafilatura a caldo, e in tal modo è possibile ottenere delle fibre aventi buona resistenza meccanica, dopo stiramento a freddo, senza che sia necessario eliminare prima del-

la trafilatura le parti a peso molecolare più basso.

Ad esempio, il prodotto ottenuto come nell'esempio 2, può essere pressato tal quale e poi estruso attraverso una filiera a temperatura di 170-200°C. Tale estrusione può essere fatta per azione di una pressione di qualche atmosfera di azoto. I filamenti continui così ottenuti presentano caratteristiche meccaniche che sono dipendenti dall'entità dello stiro ed anche dal diametro del filo.

Sono stati trovati per il prodotto non frazionato ottenuto come nell'es. 2, trafilato a caldo con una pressione di 1-2 atmosfere di azoto, i seguenti risultati:

diametro iniziale del filo	% di stiro a freddo	carico di rottura referita alla sezione iniziale	allungamento a rottura
0,5 mm.	0	2,3 kg/mm ²	520%
0,2 ⁽¹⁾ "	400%	30 "	50%

(¹) dopo stiramento a freddo-

Lo stesso prodotto, se viene prima frazionato per eliminare le parti a peso molecolare più basso, fornisce un materiale avente caratteristiche meccaniche superiori, ma che risulta più difficile da trafilare, a meno di non operare a temperature e pressioni più alte. Infatti i prodotti a peso molecolare più basso agiscono da plastificanti e facilitano l'orienta-

mento delle molecole durante la trafilatura riducendo la viscosità della massa.

Se però tali parti a peso molecolare più basso vengono eliminate dopo la formazione del filo, ad es. facendo passare i fili prima o dopo stiramento in un solvente (quale per es. l'etere etilico) che asporti dei polimeri a minor peso molecolare e che non rigonfi sensibilmente la parte restante, il filo presenta, dopo eliminazione del solvente, proprietà meccaniche migliori.

% di allungamento per stiro a freddo	diametro iniziale del filo	carico di rottura riferito alla sezione iniziale	% di allungamento a rottura
--------------------------------------	----------------------------	--------------------------------------------------	-----------------------------

0	0,6 mm.	3,5 kg/mm ²	470 %
150	0,25 "	20,5 "	130 %
0	0,1 "	12,7 "	500 %
300	0,05 "	52 "	50 %

Si arriva perciò facilmente a carichi di rottura di oltre 70 kg/mm² riferiti alla sezione di rottura.

Il filo fortemente stirato presenta eccezionalmente elevati valori di elasticità reversibile, nonché altre analogie con la lana. Rispetto a quest'ultima i filamenti di polipropile-

ne ottenuti secondo questo ritrovato possono possedere migliori caratteristiche meccaniche.

E' da notare che il polipropilene presenta un comportamento interessantissimo allo stiro, poichè non denota un punto di cedimento (yield point) a cui corrisponda un massimo nel diagramma sforzo-allungamento.

Anche il poli-butilene-1 presenta le proprietà di essere facilmente filabile e di fornire fibre stirabili a freddo con buone caratteristiche meccaniche ed una elevata elasticità.

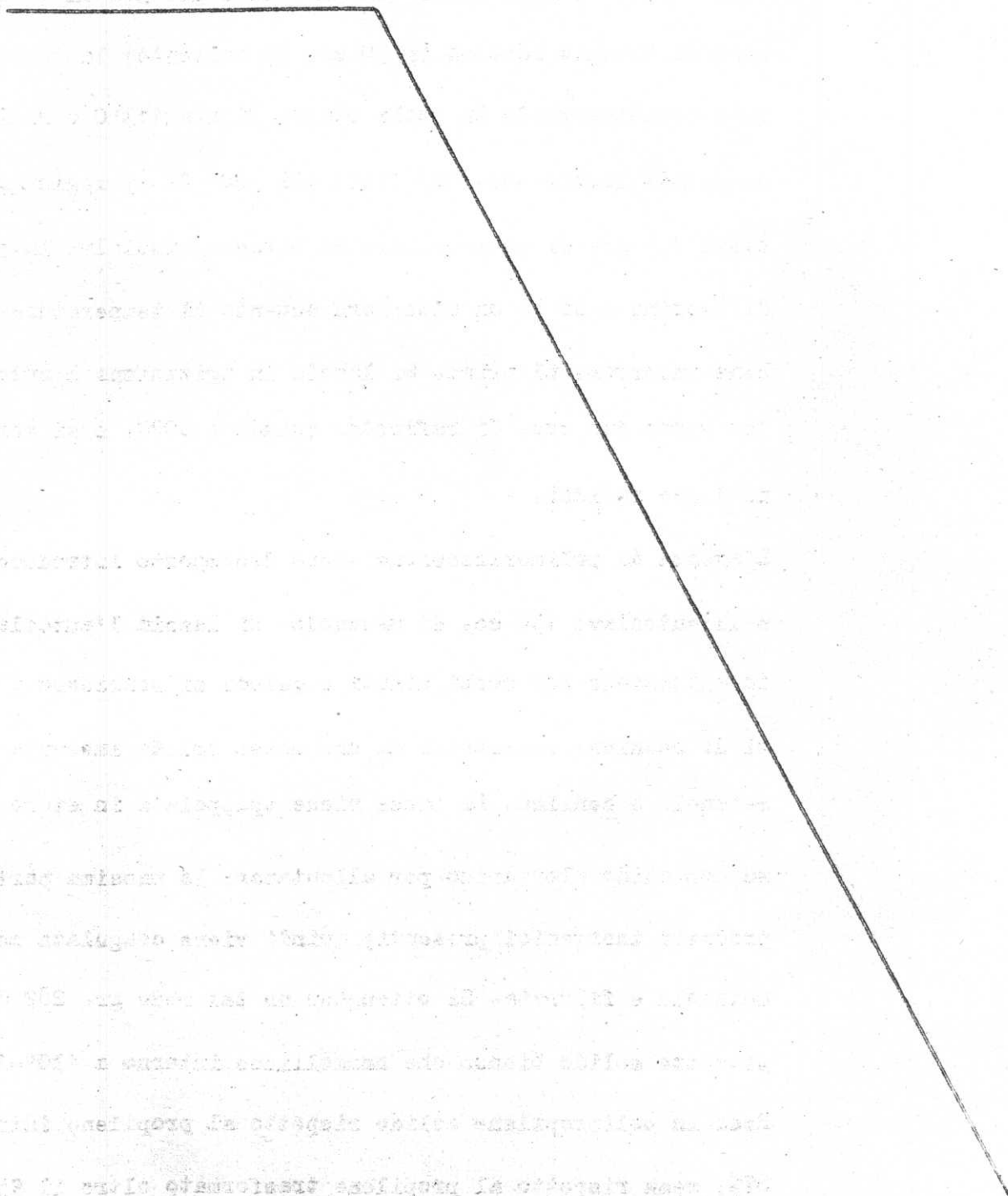
Presenta rispetto al polipropilene la caratteristica di essere dimensionalmente meno stabile alle temperature elevate, poichè tende a perdere la cristallinità a temperature inferiori a quelle a cui la perde il polipropilene.

Le particolari caratteristiche meccaniche, chimiche, elettriche ed elastiche di molte polialfaolefine rendono tali materiali applicabili vantaggiosamente per i più disparati impieghi, ad esempio come materie plastiche, per la produzione di cavi elettrici, di isolanti elettrici, per la produzione di funi che galleggino sull'acqua ecc. Il polipropilene ed il polibutene presentano allo stato orientato dei valori assolutamente eccezionali della resilienza.

I polimeri e copolimeri di alfa-olefine alifatiche più lunghe dell'1-butene presentano maggiore interesse negli impieghi come elastomeri.

Riportiamo ora alcuni esempi che non devono essere conside-

rati in senso limitativo.



ESEMPIO 1:

In una autoclave in acciaie inossidabile 18/8 da 2.150 cc. vengono introdotti 600 cc. di solvente (miscela eptano-isotano) contenenti gr. 11,4 di alluminio tritetile. Si aggiungono

gr. 325 di propilene e si riscalda la miscela a 60°C. A tale temperatura si introducono in autoclave gr. 3,6 di tetracloruro di titanio sciolte in 50 cc. di solvente; la temperatura sale spontaneamente in pochi minuti fino a 113°C e ridiscese quindi lentamente. Raggiunti gli 80° C. si aggiungono altri 1,8 gr. di tetracloruro di titanio disciolti in 50 cc. di benzina : si ha un ulteriore aumento di temperatura, sebbene inferiore al primo. Si lascia in agitazione l'autoclave per circa due ore. Si raffredda quindi a 60°C. e si scaricano i gas residui.

L'agente di polimerizzazione viene decomposto introducendo nell'autoclave 150 cc. di metanolo. Si lascia l'autoclave in agitazione per pochi minuti e quindi si scaricano i prodotti di reazione costituiti da una massa solida imbevuta di metanolo e benzina. La massa viene spappolata in etere trattata con acido cloridrico per allontanare la massima parte dei prodotti inorganici presenti; quindi viene coagulata mediante metanolo e filtrata. Si ottengono un tal modo gr. 282 di un prodotto solido bianco che rammollisce intorno a 130°-140°C. Resa in polipropilene solido rispetto al propilene introdotto 87%; resa rispetto al propilene trasformato oltre il 95%.

La viscosità intrinseca, calcolata in base alla visco-

sità specifica di soluzioni allo 0,1-1% in tetralina a 135°C., del prodotto non frazionato è di 1,38 cc/gr.

ESEMPIO 2

In un'autoclave da 2.150 cc. vengono introdotti cc.530 di benzina contenenti gr. 15,6 di alluminio tripropile e gr.275 di propilene. Si riscalda l'autoclave a 70°C., e a tale temperatura si aggiungono gr. 3,6 di tetracloruro di titanio sciolti in benzina. La temperatura sale spontaneamente a 95°C. Si lascia ridiscendere la temperatura a 80°C. e si fa una nuova aggiunta di gr. 1,8 di tetracloruro di titanio. Si lascia quindi in agitazione l'autoclave per quattro ore mantenendo la temperatura a 80°C. Operando poi come nell'esempio 1 si ottengono gr. 209 di polimero solido. Tale polimero purificato, non frazionato, comincia a rammollire a 140°C. Resa rispetto al propilene introdotto 76%. Resa rispetto al propilene trasformato oltre il 95%. In base alla viscosità specifica delle soluzioni di tale prodotto in tetralina a 135°C. a concentrazioni tra 1 e 0,1 gr. 100 cc., si calcola una viscosità intrinseca di 2,52 cc/gr. Le caratteristiche meccaniche dei campioni ottenuti da tali prodotti, in accordo con la più alta viscosità, sono migliori di quelle dei campioni ottenuti col procedimento descritto nell'esempio 1. Separando per frazionamento con solventi, la metà circa del prodotto iniziale ha viscosità intrinseca 4,5 (a cui si può attribuire un peso molecolare di qualche centinaio di

migliaia).

ESEMPIO 3

In una autoclave da 2.150 cc. si introducono 500 cc. di benzina contenente gr. 12 di monocloruro di alluminio-di etile e gr. 310 di propilene. Si riscalda l'autoclave a 60°C, e si aggiungono in due tempi gr. 3,6 e poi gr. 1,8 di tetracloruro di titanio sciolto in benzina. La reazione avviene in modo analogo a quanto descritto negli esempi precedenti e il prodotto di reazione risulta costituito da gr. 248 di polipropilene bianco solido. Resa rispetto al propilene introdotto 80%; Resa rispetto al propilene trasformato 95% circa.

ESEMPIO 4

In una autoclave da 2.150 cc. si introduce una soluzione di 11,4 gr. di alluminio trietile in 500 cc. di benzina. Si aggiungono poi gr. 267 di propilene e si scalda fino 68°C. A questa temperatura viene introdotta nell'autoclave la soluzione di gr. 6,8 di isoprene in 100 cc. di benzina. Subito dopo vengono aggiunti gr. 3,6 di tetracloruro di titanio in 50 cc. di benzina. Si nota un aumento di temperatura di circa 10°C. Vengono poi effettuate altre due aggiunte di tetracloruro di titanio. Dopo circa sei ore dall'inizio della reazione, si decompone il catalizzatore con gr. 100 di metanolo e si scaricano i gas residui. Il polimero ottenuto viene deputato come nell'esempio 1 e si ottengono gr. 225 di prodotto solido bianco, con una trasformazione dell'82%

rispetto alla somma delle olefine e diolefine presenti. Il prodotto assorbe bromo e presenta una cristallinità inferiore a quella presentata dai polimeri ottenuti nelle stesse condizioni con solo propilene.

ESEMPIO 5

In una autoclave della capacità di 2.150 cc. si introducono la soluzione di 11,4 gr. di alluminio-trietile in 500 cc. di benzina e gr. 320 di una miscela di propilene e propano, contenente il 15% di propano. Si riscalda la miscela fino a 71°C., e si introducono poi gr. 3,6 di tetracloruro di titanio sciolti in 50 cc. di benzina. La temperatura sale spontaneamente fino 108°C. e ridiscende poi lentamente. Dopo circa 1 ora si aggiungono altri 1,8 gr. di tetracloruro di titanio sciolti in benzina e si nota un minor aumento di temperatura. Dopo circa 3h dalla prima aggiunta di tetracloruro di titanio si introduce nell'autoclave metanolo e si scarica il gas che non ha reagito. Il prodotto di reazione purificato come nell'es. 1 risulta costituito da gr. 200 di polimero bianco solido. Resa rispetto al propilene introdotto 73%; resa rispetto al propilene trasformato 93%. Il polipropilene ottenuto presenta proprietà praticamente identiche a quelle del polimero ottenuto con propilene puro.

ESEMPIO 6

In una autoclave da 435 cc. si introducono 110 cc. di benzina contenente gr. 5,7 di alluminio trietile e gr. 97 di pro-

ilene. Si riscalda l'autoclave a 62°C. e si introducono quindi gr. 3,6 di acetilacetato di cromo sciolti in 50 cc. di benzolo anidro. Si ha un leggero aumento spontaneo di temperatura; dopo due ore si aggiungono altri 3,6 gr. di acetilacetato di cromo e si continua ad agitare la autoclave mantenendo la temperatura fra 80 e 90°C., per 10h. Operando come negli esempi precedenti si ottengono solo piccole quantità di prodotto solido cristallino.

ESEMPIO 7

In una autoclave da 435 cc. si introducono 160 cc. di benzina contenenti gr. 5,7 di alluminio trietile e gr. 85 di butene-1 (Philips technical grade). Si riscalda l'autoclave a 81°C. e si introducono quindi gr. 1,8 di tetracloruro di titanio sciolti in 35 cc. di benzina. Si ha un aumento spontaneo di temperatura di alcuni gradi.

Dopo circa un'ora si esegue una ulteriore aggiunta di tetracloruro di titanio sciolto in benzina e si ha un aumento spontaneo di temperatura di circa 10°C. Si lascia l'autoclave in agitazione per alcune ore fra 90° e 98°C e quindi operando come negli esempi, precedenti si ottengono gr. 10 di prodotto solido bianco che rammollisce a 110°C e, all'esame con i raggi X risulta cristallino. Il residuo all'estrazione eterea presenta una viscosità intrinseca, ricavata da misure analoghe a quelle descritte nell'esempio 1, di 1,44 cc./gr.

ESEMPIO 8

In una autoclave da 2.150 cc. vengono introdotti 400 cc. di benzina contenente gr. 11,4 di alluminio trietile e gr.291 di una miscela di butene -2 e butene-1, contenente circa il 70% di butene-1,

Si riscalda l'autoclave a 71 °C. e si introducono gr. 3,6 di tetracloruro di titanio sciolto in benzina. La temperatura sale fino a 77°C. Dopo due ore si esegue una seconda introduzione di gr.3,6 di tetracloruro di titanio. Si mantiene l'autoclave in agitazione per alcune ore a temperatura tra 80 e 85°C. Operando poi come negli esempi precedenti si ottengono gr. 86 di prodotto solido bianco avente caratteristiche simili a quelle descritte all'esempio 7 e che rammollisce a 125°C. Di tale prodotto è stata effettuata la filatura per estrusione da una filiera sotto pressione di azoto, a temperatura vicino a quella di rammollimento ottenendo facilmente fibre aventi caratteristiche di resistenza simili ma di elasticità maggiori a quelle dei fili di polipropilene .

ESEMPIO 9

gr. 25 di esene-1 sciolti in gr. 24 di esano, contenenti 5,7 gr. di alluminio trietile vengono posti a bollire a ricadere in un pallone da 500 cc. munito di agitatore, in ambiente di azoto. Si aggiungono quindi gr. 1,8 di tetracloruro di titanio sciolti in esano e si lascia a bollire a ricadere per 5 ore. La soluzione ottenuta dopo raffreddamento viene trattata con metanolo, poi con acido cloridrico diluito,

quindi seccata. Il polimero formatosi corrisponde ad una trasformazione di oltre il 50% dell'esene impiegato. Tale polimero è solubile in benzina ed etere e pochissimo in metanolo.

La parte insolubile in metanolo presenta proprietà viscoso-elastiche molto marcate.

ESEMPIO 10

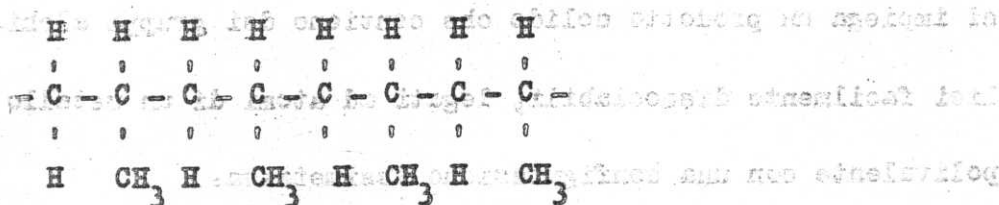
Ad una soluzione contenente 11,4 gr. di alluminio trietile in 400 cc. di benzina e riscaldata a 62°C. si aggiungono gr. 240 di stirolo e successivamente gr. 3,6 di tetracloruro di titanio sciolti in 50 cc. di benzina. Si nota un'aumento spontaneo di temperatura di 7°C e si ha la formazione di una massa pastosa scura. Dopo 1/2 ora si esegue una seconda aggiunta di tetracloruro di titanio. Dopo qualche ora oltre il 70% dello stirolo risulta polimerizzato dando luogo ad un prodotto per la massima parte solido bianco che risulta cristallino all'esame con raggi X e che non presenta una vera temperatura di fusione, ma comincia a sintetizzare solo a 150°C. e rammolisce solo a temperature di circa 200°C.

ESEMPIO 11

In una autoclave da 2375 cc. vengono introdotti 450 cc. di benzina contenenti gr. 11,4 di alluminio trietile, e la miscela viene riscaldata a 70°C. Si aggiungono quindi gr. 380 di butadiene e subito dopo gr. 3,6 di titanio tetracloruro sciolto in benzina; si ha un immediato aumento di temperatura di

R I V E N D I C A Z I O N I

1) Polimeri solidi di propilene aventi peso molecolare medio, determinato con metodo viscosimetrico, superiore a 20000 costituiti da macromolecole con sostanzialmente regolare successione di gruppi $-CH_2-CHCH_3-$ in lunghe catene lineari, che assumono, almeno per lunghi tratti di molecole, una struttura regolare



in cui gli atomi di carbonio asimmetrici, di catene principali, si trovano con identica disposizione sterica, sulla stessa catena e che presentano una notevole tendenza alla cristallizzazione.

2) Polimeri solidi di idrocarburi non saturi asimmetrici rispetto al doppio legame, con 4 o più atomi di carbonio, nel monomero, detti polimeri aventi un peso molecolare medio superiore, determinato con metodo viscosimetrico, superiore a 20.000, costituiti da macromolecole con sostanzialmente regolare successione di gruppi $CH_2=CH-R$ in lunghe catene lineari che assumono, almeno per lunghi tratti di molecola, una struttura regolare



in cui gli atomi di carbonio "assimetrici" di catene principali si trovano con identica configurazione sterica, sulla stessa catena, e che presentano pertanto una notevole tendenza alla cristallizzazione.

3) Procedimento per la polimerizzazione di alfaolefine

con ottenimento di ~~recuperabile~~ come da rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che come agente di polimerizzazione si impiega un prodotto solido che contiene dei gruppi alchilici facilmente dissociabili, legati ad atomi di un metallo polivalente con una configurazione assimetrica.

4) Procedimento per la produzione di polimeri come in 1 e 2, caratterizzato dal fatto che l'agente di polimerizzazione viene preparato in presenza di una olefina ~~asimetrica~~ di cui alle riv. 1 e 2 in modo che essa si leghi all'atomo di elemento metallico polivalente sotto forma di radicali alchilici facilmente dissociabili.

5) Procedimento come da riv. 3 per la produzione di polimeri come da rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che essi polimeri vengono ottenuti con agenti di polimerizzazione, contenenti derivati alchilici di metalli polivalenti e loro miscele, particolarmente il prodotto di reazione fra composti alluminio-alchilici e tetracloruro di titanio, operando a temperatura alla quale ha luogo l'accrescimento delle catene del composto metallo alchilico, agente di polimerizzazione, ma non ha luogo, che in modo trascurabile, la loro dissocia-

sione.

6) Procedimento per la produzione di polimeri come da rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che gli agenti di polimerizzazione vengono preparati, in presenza della olefina asimmetrica che si vuole polimerizzare, per reazione tra un composto alchilico di alluminio o di magnesio o di zinco, ed un composto reattivo dei metalli del primo sottogruppo del quarto gruppo del sistema periodico.

7) Procedimento come in 6 caratterizzato dal fatto che la reazione che porta alla formazione dell'agente di polimerizzazione viene effettuata in una soluzione e che come solvente si usa l'olefina od una sua soluzione in solventi inerti.

8) Procedimento come i precedenti caratterizzato dal fatto che l'agente di polimerizzazione viene ottenuto partendo da un composto che può essere definito come di addizione di una olefina asimmetrica con un idruro di alluminio, facendo reagire detto composto con un composto di un metallo capace di fornire un derivato metallico alchilico più facilmente dissociabile dell'alluminio alchile.

9) Procedimento come i precedenti, caratterizzato dal fatto che l'agente di polimerizzazione viene preparato in presenza di una elevata concentrazione dell'olefina che si vuole polimerizzare.

10) Procedimento come in 6 caratterizzato dal fatto che il metallo appartenente al primo sottogruppo del quarto gruppo

del sistema periodico viene aggiunto alla soluzione di olefina e di un composto alluminio-alchilico o magnesio-alchilico o zinco-alchilico a temperatura superiore alla temperatura ambiente inferiore a quella di rapidissima decomposizione del composto metallo alchilico che agisce da agente di polimerizzazione.

11) Procedimento per la produzione di polimeri come in riv. 1 e 2 caratterizzato dal fatto che si aggiunge un composto reattivo di titanio, quale il tetracloruro di titanio, ad una miscela liquida preformata contenente un composto alluminio-alchilico e l'olefina che si vuole polimerizzare.

12) Procedimento come in 11 caratterizzato dal fatto che l'aggiunta del composto di titanio viene effettuata a temperatura superiore alla temperatura ambiente e vicina a quella alla quale viene effettuata la polimerizzazione, preferibilmente fra 50° e 100°.

13) Procedimento per la produzione di polimeri come in riv. 1 e 2 caratterizzato dal fatto che polimeri aventi notevole regolarità di struttura e la proprietà di fornire soluzioni aventi più elevata viscosità intrinseca, vengono ottenuti impiegando nella preparazione dell'agente di polimerizzazione, e secondo la riv. 4 un composto alluminio-alchilico in cui i gruppi alchilici hanno un numero di atomi di carbonio superiore a due e sono preferibilmente uguali a quelli derivabili dall'olefina da polimerizzare.

14) Procedimento come da riv. precedenti, caratterizzato dal

fatto che il composto reattivo del metallo polivalente appartenente al primo sotto gruppo del gruppo 4° del sistema periodico eccorrente per la preparazione dell'agente di polimerizzazione, viene introdotta nell'apparecchio di polimerizzazione poco per volta, o preferibilmente in modo continuo, nel corso della polimerizzazione evitando così un eccessivo e brusco aumento di temperatura dovuto alla esotermicità della polimerizzazione.

15) Procedimento come in 14 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione decorre con eccezionale velocità qualora l'aggiunta del composto reattivo del metallo polivalente, preferibilmente diluito con un solvente inerte o con la stessa olefina da polimerizzare, viene effettuata introducendolo poco per volta, o preferibilmente in modo continuo, nell'apparecchio di polimerizzazione mantenuto a temperatura elevata compresa fra 60° e 100° e che anche alle temperature più elevate si ottengono polimeri ad altissimo peso molecolare, pur operando ad alte velocità di reazione.

16) Procedimento come dal 6 al 15 caratterizzato dal fatto che invece del composto di elementi appartenenti al 4° gruppo del sistema periodico, si usa un composto reattivo di un metallo del primo sotto-gruppo del 5° e del 6° gruppo del sistema periodico degli elementi.

- - - - -
- - - - -

- 17) Procedimento e prodotti come da rivendicazioni precedenti, caratterizzati dal fatto che come olefina asimmetrica si impiega il propilene.
- 18) Procedimento come le rivendicazioni da 3 a 16, caratterizzato dal fatto che si impiega come olefina il butene 1.
- 19) Prodotti come da rivendicazione 2, nei quali il gruppo R è costituito da una catena alifatica con più di 2 atomi di carbonio, che possiedono caratteristiche di alta elasticità e contengono molecole lineari che si orientano per stiramento tendendo a partecipare ad una struttura cristallina.
- 20) Procedimento e prodotto come da rivendicazioni precedenti, in cui come olefina si impiega l'esene-1.
- 21) Procedimento come da rivendicazioni 2-16, caratterizzato dal fatto che si parte da una miscela di olefine del tipo $\text{CH}_2=\text{CHR}$ e $\text{CHR}_1=\text{CHR}_2$, e che per polimerizzazione selettiva si ottengono i polimeri delle sole olefine aventi il doppio legame terminale (alfa-olefina).
- 22) Procedimento come il precedente, caratterizzato dal fatto che si parte da una miscela di butene-2 e di butene-1 e si polimerizza selettivamente solo il butene-1, ottenendo alti polimeri a struttura regolare che allo stato solido presentano elevata cristallinità.
- 23) Procedimento e prodotti come da rivendicazioni precedenti, caratterizzati dal fatto che come olefina si impiega un composto che contiene, legato al gruppo vinilico, un gruppo

ciclico.

24) Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che come olefina si impiega lo stirolo.

25) polimeri del propilene prodotti particolarmente come da rivendicazione 13, usando ad esempio come Al-alchile l'Al-tripropile, caratterizzato dal fatto che la miscela di polimeri così ottenuta è filabile direttamente a secco e a temperatura superiore ai 150° fornendo fili stirabili anche a freddo, presentanti elevata resistenza meccanica ed elevata elasticità.

26) Trasformazione del prodotto di cui alla rivendicazione precedente mediante eliminazione delle parti a peso molecolare più basso a mezzo estrazione con solventi, onde ottenere un materiale i cui manufatti presentano migliorate caratteristiche meccaniche.

27) Procedimento come da rivendicazione 26, caratterizzato dal fatto che tale estrazione con solventi viene effettuata sul filo già preparato, impiegando solventi, come l'etere etilico, che sciolgono soltanto dei polimeri aventi minor peso molecolare e non rigonfiano sensibilmente il residuo insolubile.

28) Filamenti di polipropilene, caratterizzati, dopo stiramento a freddo, da resistenza meccanica elevatissima superiore a 40-50 kg/mm² ad elevata elasticità e resistenza all'usura adatti per la produzione di prodotti tessili.

29) Polimero cristallino dell'1-butene, caratterizzato da una facile filabilità, stirabilità a freddo, da buone proprietà isolanti, da notevole flessibilità e da assai elevata resistenza alla trazione ed elevato allungamento elastico.

30) Procedimenti come da rivendicazioni 26 e 27, caratterizzati dal fatto che si parte da poli-butilene.

31) Polimeri cristallini dello stirolo, aventi elevate temperature di fusione che possono raggiungere e superare i 200°C.

32) Copolimeri di alfa-olefine del tipo $\text{CH}_2=\text{CHR}$, caratterizzati dal fatto che contengono un forte eccesso di una di esse e che presentano ancora una certa cristallinità.

(1) A pag. 1, riga 22 si approva l'interlineatura della parola "stirolo".

(2) Si approvano le interlineature a pag. 4, righe 22-23.

(3) Si approvano le interlineature a pag. 22, righe 20-21-22-23-24-25.

MILANO, 27/7/1954